











Process for the preparation of acrylic acid from propane in the absence of molecular oxygen

Patent number: EP1238960
Publication date: 2002-09-11
Inventor: DUBOIS JEAN-LUC (FR)
Applicant: ATOFINA (FR)
Classification:
- international: C07C57/05; C07C51/16
- european: C07C51/16
Application number: EP20020290533 20020305
Priority number(s): FR20010003106 20010307

Also published as:

 US6833474 (B2)
 US2003088124 (A1)
 JP2002332256 (A)
 FR2821840 (A1)
 EP1238960 (B1)

Cited documents:

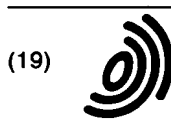
 EP0895809
 EP0603836
 US4341717
 US5780700
 FR2782514
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of EP1238960

An acrylic acid is obtained from propane by passing a mixture of propane, water and an inert gas over a heated mixed oxide comprising Mo, V, Te, Nb and Si, the gaseous mixture does not contain molecular oxygen. The solid oxide has the following composition :- Mo₁V_aTe_bNb_cSi_dO_x. a, b and c = 0.006 - 1; d = 0 - 3.5; x = amount of oxygen, dependent on the oxidation states of the other elements. The redox reaction(1) can be stated as: SOLIDoxide + PROPANE --> SOLIDreduced + ACRYLIC ACID

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäische Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 238 960 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
11.09.2002 Bulletin 2002/37

(51) Int Cl.7: **C07C 57/05, C07C 51/16**

(21) Numéro de dépôt: **02290533.5**

(22) Date de dépôt: **05.03.2002**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Atofina**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeur: **Dubois, Jean-Luc**
57890 Porcellette (FR)

(30) Priorité: **07.03.2001 FR 0103106**

(74) Mandataire: **Cabinet Hirsch**
34, Rue de Bassano
75008 Paris (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'acide acrylique a partir de propane, en l'absence d'oxygene moleculaire**

(57) L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de propane.

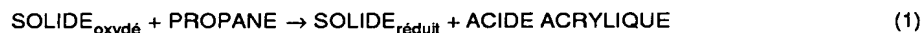
Selon ce procédé, on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur une composition solide de formule (I)



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

pour oxyder le propane selon la réaction rédox (1) suivante :



EP 1 238 960 A1

Description

[0001] La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

[0002] Il est connu d'après la demande de brevet européen n°EP-A-608838 de préparer un acide carboxylique insaturé à partir d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le niobium, le tantalum, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions bien précises. Les utilisations d'un tel catalyseur dépourvu de silicium décrites dans les exemples de ce document conduisent à de bonnes sélectivités en acide acrylique mais elles sont mises en oeuvre en présence d'air.

[0003] La demande de brevet européen n° EP-A-895809 décrit des catalyseurs à base d'oxydes comprenant du molybdène, du vanadium, du niobium, de l'oxygène, du tellure et/ou de l'antimoine, ainsi qu'au moins un autre élément tel que le fer ou l'aluminium. Ces catalyseurs peuvent être utilisés pour la conversion du propane en acide acrylique, mais seule une conversion en présence d'oxygène moléculaire est envisagée. Ils peuvent aussi comprendre un support tel que de la silice, cependant les seuls exemples de ce document relatifs à la production d'acide acrylique, à savoir les exemples 9 et 10, mettent en oeuvre des catalyseurs dépourvus de silice.

[0004] La demande de brevet européen n°EP-A-603836 se rapporte à un procédé pour préparer un catalyseur pour la production d'un nitrile. Ce catalyseur peut être un oxyde complexe comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène ainsi qu'au moins un autre élément qui peut être - entre autres éléments - du niobium ou de l'antimoine. Dans les exemples de cette demande de brevet sont décrites les préparations de catalyseurs contenant en outre de la silice.

[0005] La demande de brevet japonais n°JP 4235153 concerne la production d'acrylonitrile à partir de propane et d'ammoniac, selon un procédé rédox.

[0006] La Demanderesse a maintenant découvert que l'on peut fabriquer de l'acide acrylique par oxydation du propane en phase gazeuse en l'absence d'oxygène moléculaire, en faisant passer un mélange gazeux de propane et de vapeur d'eau, et le cas échéant, d'un gaz inerte, sur une composition solide d'oxydes mixtes particulière, laquelle agit comme système rédox et fournit l'oxygène nécessaire à la réaction.

[0007] Les avantages de ce nouveau procédé sont les suivants :

- la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en l'absence d'oxygène moléculaire, la formation de CO_x (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone), produits de dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ;
- la sélectivité en acide acrylique reste bonne lorsque le taux de réduction de la composition solide augmente ;
- la composition solide, une fois qu'elle a subi une réduction et une perte progressive de son activité, est facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération, le solide retrouve son activité initiale et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;
- la séparation des étapes de réduction de la composition solide et de régénération de celle-ci permet :
- d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ; et
- d'augmenter la pression partielle en propane, une telle pression partielle d'alimentation en propane n'étant plus limitée par l'existence d'une zone explosive créée par le mélange propane + oxygène.

[0008] La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, qui se caractérise en ce que l'on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur une composition solide de formule (I)

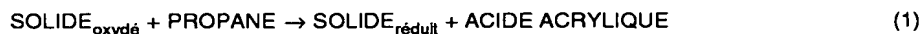


dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;

- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

5 pour oxyder le propane selon la réaction rédox (1) suivante :



10 **[0009]** Ce procédé permet d'obtenir une sélectivité en acide acrylique de près de 60%. En outre, si le propylène, produit secondaire, et le propane non converti sont recyclés, une sélectivité globale proche de 70% est atteinte.

[0010] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de l'exposé qui suit et qui est illustré par des exemples.

15 EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

[0011] Le catalyseur utilisé selon l'invention répond à la formule (I) indiquée ci-dessus.

[0012] Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte de formule (I) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de cette composition, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que MoCl_5 , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, le molybdényle d'acétylacétone ; dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que VCl_4 , VCl_5 ou VOCl_3 , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
- dans le cas du tellure, l'acide tellurique ;
- dans le cas du niobium, l'acide niobique, $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, le tartrate de niobium, l'hydrogène-oxyate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium $\{(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}$, l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que NbCl_3 , NbCl_5 et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Nb}(\text{O}-n\text{-Bu})_5$;

et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

[0013] La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale.

[0014] Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer des compositions solides de formule (I) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ 300°C et en calcinant sous azote à environ 600°C.

[0015] De préférence, dans la composition solide de formule (I) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

[0016] Selon l'invention, la fabrication de l'acide acrylique est réalisée en faisant passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane et de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur une composition solide de formule (I) telle qu'elle a été définie ci-dessus, pour conduire la réaction rédox (1) telle qu'indiquée ci-dessus.

[0017] Généralement, la réaction rédox (1) est conduite à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450 °C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

[0018] La pression est généralement de $1,01 \cdot 10^4$ à $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

[0019] Le temps de séjour est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

[0020] Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans la phase gazeuse n'est pas critique et peut varier dans de

larges limites.

[0021] De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

[0022] Comme ordre de grandeur des proportions du mélange de départ, on peut citer le ratio suivant (en volumes) :

propane/inerte(He-Kr)/H₂O (vapeur):10-20/40-50/40-50

[0023] Au cours de la réaction rédox (1), la composition solide subit une réduction et une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

[0024] On met en général le procédé en oeuvre jusqu'à ce que le taux de réduction de la composition solide soit compris entre 10 et 40%.

[0025] Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

[0026] Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles de la réaction rédox, la composition solide retrouve une activité initiale et peut être utilisée dans un nouveau cycle de réaction.

[0027] On peut conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

[0028] On peut donc conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide ; on peut également conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

[0029] De préférence, la réaction rédox (1) et la régénération sont effectuées dans un réacteur à lit de catalyseur transporté.

[0030] On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage ou avec recyclage.

[0031] Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

Exemples

[0032] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

[0033] Dans les formules indiquées dans les Exemples 1 et 2, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

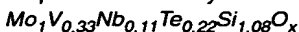
[0034] Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

$$\text{Conversion(\%)} \text{ du propane} = \frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} \text{ en acide acrylique} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$$

$$\text{Rendement (\%)} \text{ en acide acrylique} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

Exemple 1*Préparation du catalyseur A de formule*a) Préparation d'une solution de niobium

[0035] Dans un bécher de 600 ml, on introduit 80 g d'eau distillée puis 6,4 g (0,038 moles) d'acide niobique. On ajoute ensuite 12,9 g (0,102 mole) d'acide oxalique dihydraté.

[0036] Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

[0037] On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures et 19 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

[0038] Dans un bécher de 600 ml, on introduit 265 g d'eau distillée, 61 g (0,346 mole) d'heptamolybdate d'ammonium, 13,3 g (0,114 moles) de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 et 17,4 g (0,076 moles) d'acide tellurique (fournisseur : FLUKA).

[0039] On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 35 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

c) Introduction de la silice

[0040] Dans 56 g d'eau distillée, on introduit 56 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice, fournie par la société Dupont). La solution à 20% en poids de silice obtenue est ensuite introduite sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

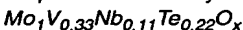
[0041] On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On met alors cette solution à l'étuve à 130°C pendant une nuit.

[0042] On récupère ainsi 114,9 g de précurseur qui se présente sous la forme d'un produit sec, contenant 0,373 moles de Si, ce qui correspond à un pourcentage massique d'oxyde de silicium de 22,2 %.

d) Calcination

[0043] Tout d'abord, on précalcine 30 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de 48,2 ml/min/g de précurseur. Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de 48,1 ml/min/g de solide.

[0044] On obtient ainsi 24,9 g de catalyseur A.

Exemple 2*Préparation du catalyseur B de formule*

[0045] On procède comme indiqué dans les parties a) et b) de l'Exemple 1.

[0046] Ensuite, on introduit la solution de niobium dans celle de Mo, V et Te. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On met alors cette solution à l'étuve à 130 °C pendant une nuit.

[0047] On récupère ainsi 88,8 g de précurseur.

[0048] On procède ensuite comme indiqué dans la partie d) de l'Exemple 1.

[0049] On obtient ainsi 20,8 g de catalyseur B.

Exemple 3*Tests du catalyseur A*5 a) Tests en mode pulséa1) Mode opératoire

[0050] Le mode opératoire mis en oeuvre est détaillé ci-après.

10 [0051] On charge dans un réacteur vertical, du bas vers le haut, une première hauteur de 2 ml (2,346 g) de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre (tamisage entre 1 et 1,25 mm), une seconde hauteur de 5 ml (5,458 g) de catalyseur sous forme de particules de 0,25 à 1 mm, puis une troisième hauteur du même carbure de silicium que précédemment (19,547 g).

15 [0052] Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporisateur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

[0053] Une fois que le réacteur et le vaporisateur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à 350°C. Ensuite, on fait encore monter la température du réacteur jusqu'à 380°C par paliers de 10°C, la durée de chaque palier étant de 10 minutes.

[0054] On laisse ensuite le réacteur se stabiliser pendant 30 minutes.

20 [0055] Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

25 [0056] La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,1 bar et la perte de charge à travers le réacteur est d'environ 0,1 bar.

[0057] Pour ce qui est de la production d'acide acrylique proprement dite, un bilan rédox est composé de 60 cycles rédox. Un cycle rédox représente :

- 13 secondes de propane dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 30 - 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 20 secondes d'oxygène dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau.

35 [0058] Pendant le bilan, quatre prélèvements sont faits, chacun représentant 15 cycles. On effectue aussi 4 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque prélèvement représentant environ 15 cycles ou seulement 13 ou 14 cycles pour la dernière poche. (Les prélèvements de gaz sont effectués sur une durée correspondant à un multiple de la durée d'un cycle, pour pouvoir connaître la quantité théorique de propane injectée).

40 [0059] Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche est ouverte et le chronomètre est déclenché. Un cycle dure 133 secondes et le bilan a, par conséquent, une durée de 2 heures et 13 minutes.

[0060] Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan.

45 [0061] Le taux de réduction atteint correspond à une réduction de 10% de l'oxygène de surface, pour un catalyseur solide ayant une surface spécifique massique de 10m²/g.

[0062] Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

[0063] Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

50 [0064] Un dosage de l'acidité est effectué sur le mélange des flacons en fin de manipulation, pour déterminer le nombre exact de moles d'acide produites au cours du bilan et valider les analyses chromatographiques.

a2) Résultats

55 [0065] Pour étudier les performances du catalyseur dans le temps, une série de tests effectués dans les mêmes conditions a été réalisée sur plusieurs jours.

[0066] Le catalyseur a subi 10 tests en mode pulsé, ce qui permet de dire que le catalyseur est resté en contact avec du propane pendant 130 minutes, temps cumulé sur 600 impulsions.

[0067] Entre chaque bilan en mode pulsé, une série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est faite pour

permettre au catalyseur de rester oxydé. En prenant en compte la durée des bilans, les séries de réoxydation et la stabilisation en température, le catalyseur est resté environ 40 heures à 380°C.

[0068] Les tests T1, T2, T3, T4 et T5 ont été réalisés comme expliqué précédemment, soit :

- 5 - le bilan de 60 cycles est découpé en quatre parties de 15 cycles ;
- 4 petits flacons laveurs de 25 ml sont utilisés pour récupérer les effluents liquides de chacune des séries de 15 cycles ; une analyse chromatographique est effectuée sur chaque flacon. Un dosage chimique d'acidité est fait sur la totalité des effluents récupérés (mélange des 4 flacons) ;
- 10 - 4 analyses de gaz sont effectuées sur toute la durée du bilan ; le gaz est prélevé pendant 15 cycles. On a donc un prélèvement gaz par petit flacon laveur.

[0069] Ainsi, on a donc 4 prélèvements liquides + gaz au cours des bilans. Les résultats présentés dans le tableau et sur le graphique correspondent à la moyenne des résultats des 4 parties (flacons et gaz).

[0070] Les bilans B1, B2, B3, B4 et B5 ont été effectués légèrement différemment :

- 15 - les effluents liquides ont été récupérés sur toute la durée du bilan dans un grand flacon de 125 ml ; une analyse chromatographique et un dosage chimique d'acidité sont faits sur ce flacon ;
- un seul prélèvement de gaz de 15 cycles est effectué au cours du bilan.

20 **[0071]** Ainsi, une analyse liquide de tout le bilan et une analyse gaz d'une partie du bilan sont faites pour ces tests. De ce fait, les résultats sont un peu moins précis, ce qui peut expliquer que les bilans carbone soient un peu moins bons.

[0072] Pour tous les tests, les teneurs déterminées par chromatographie sont correctes puisque confirmées par le dosage chimique d'acide dans les effluents liquides récupérés.

[0073] Les résultats sont consignés dans le Tableau 1 suivant, dans lequel :

- 25 AA signifie acide acrylique ;
- Aac signifie acide acétique ;
- CO_x signifie oxydes de carbone ;
- 30 TTU signifie taux de transformation unitaire (ou rendement).

TEST	T1	B1	T2	T3	B2	B3	T4	B4	T5	B5
Temps cumulé sous propane(min)	10 (13) ⁷	20 (26)	30 (39)	40 (52)	50 (65)	60 (78)	70 (91)	80 (104)	90 (117)	100 (130)
Point chaud (°C)	383,7 à 384,5									
Bilan carbone (%)	98,1	103,1	100,7	96,5	98,1	101,1	98,8	102,9	98,9	108,0 ⁸
Conversion Propane (%) ⁹	16,8	17,2	16,8	16,6	15,7	17,4	16,6	17,9	16,8	18
Acidité : chromatographie(moles)	9,1x10 ⁻⁴	10,3x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁴	9,8x10 ⁻⁴	8,9x10 ⁻⁴	9,6x10 ⁻⁴	9,7x10 ⁻⁴	10,6x10 ⁻⁴	9,9x10 ⁻⁴	10,5x10 ⁻⁴
Acidité : dosage chimique (moles)	9,4x10 ⁻⁴	9,7x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁴	8,6x10 ⁻⁴	9,9x10 ⁻⁴	9,3x10 ⁻⁴	10,3x10 ⁻⁴	9,3x10 ⁻⁴	10,1x10 ⁻⁴
Rendement acide Acrylique (%)	9,6	9,7	9,5	9,5	8,6	10,0	9,3	10,4	9,3	10,1
Rendement acide Acétique (%)	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2
Rendement Propylène (%)	3,0	3,0	3,0	2,8	2,9	3,0	2,9	3,0	2,9	3,1
Rendement en Produits Utiles ¹⁰ (%)	13,9	14,4	13,8	13,6	12,7	14,4	13,5	14,8	13,6	14,6
Rendement en CO _x (%)	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,1	3,3
Sélectivité en acide acrylique (%) ¹¹	57,3	56,4	56,9	57,2	54,7	57,7	56,2	58	55,6	56
Sélectivité en acide Acétique (%)	6,4	7,1	6,4	6,8	6,5	6,7	6,9	6,7	7,1	6,8
Sélectivité en Propylène (%)	18	17,7	17,9	16,9	18,5	17,2	17,3	16,8	17,1	17,3
Sélectivité en Produits utiles (%)	82,6	82,5	82,4	82,2	80,8	82,8	81,7	82,8	81,1	81,3
Sélectivité en CO _x (%)	16,8	17,1	17,1	17,4	18,8	16,8	18,0	16,7	18,5	18,3
Moles d'oxygène consommé ¹²	5,8x10 ⁻³	6,04x10 ⁻³	5,9x10 ⁻³	5,9x10 ⁻³	5,6x10 ⁻³	6,1x10 ⁻³	5,9x10 ⁻³	6,3x10 ⁻³	6,0x10 ⁻³	6,6x10 ⁻³
Productivité AA ¹³	• 0,676	• 0,687	• 0,675	• 0,671	• 0,611	• 0,710	• 0,659	• 0,734	• 0,657	• 0,717
Productivité Aac	• 0,113	• 0,129	• 0,114	• 0,120	• 0,108	• 0,123	• 0,121	• 0,128	• 0,125	• 0,130
en moles/kg de catalyseur/h										

⁷ En théorie, l'impulsion de propane est de 10s. En pratique, sa durée est de 13s. La première valeur correspond à la théorie, soit à une impulsion de 10 secondes, la deuxième valeur, indiquée entre parenthèses, à une impulsion de 13s.

⁸ Le bilan carbone est excédentaire. Erreur probable sur l'analyse de gaz, la poche était poreuse.

⁹ Conversion propane = somme des TTU

¹⁰ Produits utilisés : acide acrylique, acide acétique, acroléine, acétaldéhyde, acétone et propylène

¹¹ Les sélectivités sont déterminées en faisant : TTU produit / Σ TTU

¹² Le nombre de moles d'O₂ consommé est calculé sur la base des produits formés

¹³ En mode rédox, la productivité est calculée en prenant en compte la durée de l'impulsion de propane (13s)

[0074] On constate qu'au fil des tests, le catalyseur est resté stable en donnant des résultats quasiment identiques à chaque test.

[0075] Les résultats sont très bons, la sélectivité en acide acrylique (AA) étant proche de 60% (elle varie de 55% à 58% sur les 10 tests) et celle en propylène (Pen) étant de 17,5%.

[0076] La conversion du propane (Pan) est de 17% en moyenne, elle varie de 16 à 18% pendant l'essai. Elle est déterminée en faisant la somme des TTU produits.

[0077] En outre, après déchargement du catalyseur, on a observé que le réacteur était propre, c'est-à-dire qu'il n'y avait pas de dépôt noir en sortie du réacteur, contrairement à ce qui produit au cours des tests co-alimentés habituels.

b) Tests en mode co-alimenté

[0078] Ces tests sont classiques, c'est-à-dire conformes aux procédés connus. Ils n'ont été effectués qu'à des fins de comparaison.

[0079] De l'air était utilisé à la place du mélange krypton-hélium pour fournir de l'oxygène moléculaire et l'alimentation était donc constituée d'un mélange de propane, d'air et de vapeur d'eau.

[0080] La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,15 bar et la perte de charge à travers le réacteur était d'environ 0,15 bar.

[0081] La masse de catalyseur chargée était de 4,872 g, ce qui équivalait à une hauteur de 5 ml dans le réacteur.

[0082] Les résultats et conditions opératoires sont consignés dans le tableau 2 suivant, dans lequel :

WH signifie vitesse volumique horaire ;

AA et Aac, CO_x et TTU ont les mêmes significations que dans le Tableau 1.

TESTS	T6	T7
Mode	Co-alimenté	Co-alimenté
Propane/Air /H ₂ O (en volume)	9,1/45,5/45,5	9,1/45,4/45,5
VVH (h ⁻¹)	1730	1730
Température de réaction (°C)	390	400
Point chaud (°C)	408-411	431
Durée du bilan (h) après 1h30 de stabilisation	1h00	1h00
Bilan carbone (%)	105,2	102,4
Conversion Propane (%) ⁹	22,2	31,2
Acidité : chromatographie (moles)	n.d.	52,1 x 10 ⁻⁴
Acidité : dosage chimique (moles)	n.d.	53,8 x 10 ⁻⁴
Rendement Acide Acrylique (%)	11,0	12,2
Rendement acide Acétique (%)	1,0	1,8
Rendement Propylène (%)	3,9	3,78
Rendement Produits Utiles (%)	16,0	17,88
Rendements CO _x (%)	6,1	13,34
Sélectivité en acide Acrylique (%)	49,6	39,0
Sélectivité en acide Acétique (%)	4,2	5,8
Sélectivité en Propylène (%)	17,6	12,1
Sélectivité en Produits utiles ¹⁴ (%)	72,2	57,2
Sélectivité en CO _x (%)	27,5	42,7

⁹ Conversion propane = somme des TTU

¹⁴ Produits utiles : acide acrylique, acide acétique, acroléine, acétaldéhyde, acétone et propylène

(suite)

TESTS	T6	T7
Productivité AA ¹⁵	• 0,796	• 0,882
Productivité Aac en moles/kg de catalyseur/h	• 0,072	• 0,194

¹⁵ En mode rédox, la productivité est calculée en prenant en compte la durée de l'impulsion de propane (13s)

[0083] En comparant les résultats du Tableau 1 (invention) à ceux du Tableau 2 (état de la technique), on constate donc qu'à basse conversion (17 à 22%), la sélectivité en acide acrylique est de 8% plus forte en mode pulsé qu'en mode co-alimenté et la sélectivité en produits utiles est de 10% plus élevée.

[0084] A plus haute température, en mode co-alimenté, (colonne de droite du tableau 2), la conversion du propane augmente, mais la sélectivité en acide acrylique chute et celle en oxydes de carbone CO_x augmente.

Exemple 4

Tests du catalyseur B

[0085] On a effectué des tests sur le catalyseur B comme indiqué dans l'Exemple 3, en mode co-alimenté et en mode pulsé.

[0086] La quantité de carbure de silicium chargé en premier (première hauteur) était de 2,44 g, la quantité de catalyseur B (deuxième hauteur) de 5,676 g et la quantité de carbure de silicium (troisième hauteur) de 19,617 g.

[0087] Les tailles des particules de carbure de silicium et de catalyseur étaient identiques à celles de l'Exemple 3.

[0088] En outre, afin de savoir si un recyclage du propylène produit est possible, au lieu de recycler le propylène produit, on a ajouté au propane différentes proportions de propylène au cours de la manipulation en mode pulsé.

[0089] Un débit de propylène a donc été ajouté au débit de propane constant, tous les 15 cycles, dans les proportions suivantes :

- 100% de propane - 0% de propylène pendant 15 cycles
- 100% de propane - 10% de propylène pendant 15 cycles
- 100% de propane - 20% de propylène pendant 15 cycles
- 100% de propane - 34% de propylène pendant 15 cycles

[0090] On observe que le propylène réinjecté est pratiquement totalement converti. La température de 360°C semble trop élevée pour le propylène, puisque les rendements en CO_x augmentent suite à l'augmentation du débit de propylène.

[0091] On a procédé alors comme précédemment mais à une température de 340°C.

[0092] La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,1 bar et la perte de charge à travers le réacteur était d'environ 0,1 bar.

[0093] Le taux de réduction du catalyseur après l'oxydation du propane était compris entre 10 et 40% de l'oxygène de surface, selon la température et la teneur en propylène.

[0094] Les rendements sont un peu moins élevés mais les sélectivités restent du même ordre de grandeur qu'à 360°C. On observe également une décroissance de la sélectivité en acide acrylique au profit de l'augmentation des sélectivités en CO_x et en acide acétique. Par rapport au test à 360°C, on remarque une augmentation de la sélectivité en acétone.

[0095] On a procédé ensuite de nouveau de la même manière, mais à une température de 320°C.

[0096] La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,1 bar et la perte de charge à travers le réacteur était d'environ 0,1 bar.

[0097] En ce qui concerne les rendements et sélectivités, on peut dresser le même constat que précédemment. En outre, on observe que la température de réaction n'est plus assez élevée pour convertir correctement le propane, ce qui explique les faibles rendements en produits, notamment pendant les 15 premiers cycles pendant lesquels il n'y a pas d'ajout de propylène. Pour les cycles suivants, l'augmentation des rendements en produits est majoritairement due à la conversion du propylène.

[0098] Les résultats des tests à 320°C, 340°C et 360°C sont regroupés dans le tableau 3 suivant, dans lequel :

Pen signifie propylène ;

AA et Aac, CO_x, TTU et VVH ont les mêmes significations que dans les Tableaux 1 et 2.

TESTS	T8				T9				T10			
Pan - Pen ou O ₂ /He-Kr/H ₂ O ¹⁹	10-0 à 3,4 ¹⁹ ou 20/45/45				10-0 à 3,4 ou 20/45/45				10-0 à 3,4 ou 20/45/45			
Température de réaction (°C)	360				340				320			
Point chaud (°C)	364,4 à 368,9				343,9 à 347,8				323,4 à 326,7			
Durée du bilan (h)	2h13				2h13				2h13			
N° du flacon (15 cycles par flacon)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Bilan carbone (%)	101	104	104	107	99	107	110	108	90	96	101	109
Conversion Propane (%)	21,1	11,2	12,6	13,4	14,9	0,5	1,4	6,2	22,0	7,6	7,2	2,2
Conversion Propylène (%)	0	97,1	96,9	97,0	0	96,7	95,4	96,0	0	97,0	95,0	94,5
Sélectivité en acide Acrylique (%)	44,4	46,2	39,8	34,9	39,7	43,2	31,0	34,3	35,1	33,8	31,5	30,7
Sélectivité en acide Acétique (%)	20,4	19,2	24,2	28,7	19,1	20,5	29,5	29,5	20,9	22,4	25,8	27,5
Sélectivité en Propylène (%)	11,5	9,45	7,2	5,4	15,4	11,5	8,0	6,1	16,1	12,8	7,9	6,5
Sélectivité en Produits utiles (%) ¹⁷	78,1	77,0	73,5	71,4	77,3	80,1	74,9	76	79,8	77,7	77,6	79,1
Sélectivité en CO _x (%)	21,3	22,4	25,8	28,0	20,6	18,7	23,5	22,5	18,5	20,6	20,1	18,2
Productivité AA	• 0,752				• 0,562				• 0,426			
Productivité Aac en moles/kg de catalyseur/h ¹⁸	• 0,682				• 0,630				• 0,513			

¹⁷ Produits utiles : acide acrylique, acide acétique, acroléine, acétaldéhyde, acétone et propylène

¹⁸ En mode rédox, la productivité est calculée en prenant en compte la durée de l'impulsion de propane (13s)

¹⁹ Un débit de propylène est ajouté dans les proportions suivantes au débit de propane constant tous les 15 cycles :

100% Pan - 0% Pen pendant 15 cycles

100% Pan - 10% Pen pendant 15 cycles

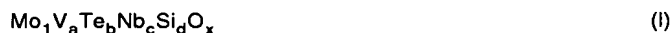
100% Pan - 20% Pen pendant 15 cycles

100% Pan - 30% Pen pendant 15 cycles

[0099] Ainsi, quelle que soit la température de réaction (320°C, 340°C ou 360°C) tout le propylène ajouté est converti. Le propylène sortant est donc considéré comme un produit et non comme un réactif.

5 Revendications

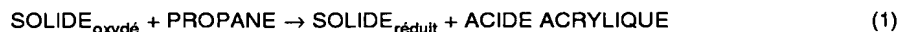
1. Procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, **caractérisé en ce que** l'on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur une composition solide de formule (I)



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

pour oxyder le propane selon la réaction rédox (1) suivante :



2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans la composition solide de formule (I) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en que** l'on conduit la réaction rédox (1) à une température de 200 à 500°C.

4. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en que** l'on conduit la réaction rédox (1) à une température de 250 à 450°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) sous une pression de $1,01 \cdot 10^4$ à $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères)

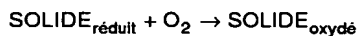
6. Procédé selon la réaction précédente, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) sous une pression de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) avec un temps de séjour de 0,01 à 90 secondes.

8. Procédé selon la réaction précédente, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) avec un temps de séjour de 0,1 à 30 secondes.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** est mis en oeuvre jusqu'à un taux de réduction de la composition solide compris entre 10 et 40%.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'une** fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :



(2)

5 par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

10 11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide.

12. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

15 13. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur à lit transporté.

20 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du réacteur.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 0533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (InCL7)
D,Y	EP 0 895 809 A (ASAHI CHEMICAL IND) 10 février 1999 (1999-02-10) * abrégé * * exemple 8 * ---	1-14	C07C57/05 C07C51/16
D,Y	EP 0 603 836 A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 29 juin 1994 (1994-06-29) * exemples 9,12 * ---	1-14	
Y	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 juillet 1982 (1982-07-27) * exemple 35 * * colonne 10, ligne 20,21 * ---	1-14	
Y	US 5 780 700 A (LAUTENSACK THOMAS ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) * le document en entier * ---	1-14	
Y	FR 2 782 514 A (ATOCHEM ELF SA) 25 février 2000 (2000-02-25) * le document en entier * ---	1-14	
Y	WO 99 03809 A (ATOCHEM ELF SA ; DU PONT (US)) 28 janvier 1999 (1999-01-28) * abrégé * * page 8, alinéa 1 - page 9, alinéa 2 * * exemple 1 * * revendication 1 * ---	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (InCL7) C07C
Y	US 6 080 893 A (SCHIRMANN JEAN-PIERRE ET AL) 27 juin 2000 (2000-06-27) * le document en entier * ---	1-14	
Y	US 5 330 954 A (CADOT EMMANUEL ET AL) 19 juillet 1994 (1994-07-19) * le document en entier * ---	1-14	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 juin 2002	Examineur DeLanghe, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : état de la technique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03-92 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 0533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	US 6 025 523 A (SCHIRMANN JEAN-PIERRE ET AL) 15 février 2000 (2000-02-15) * le document en entier * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 12 juin 2002	Examineur Delanghe, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (03.02.02) (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0533

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-06-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0895809 A	10-02-1999	JP 11047598 A	23-02-1999
		JP 11253801 A	21-09-1999
		DE 19835247 A1	11-02-1999
		EP 0895809 A1	10-02-1999
		US 6036880 A	14-03-2000
		US 6063728 A	16-05-2000
		US 6143916 A	07-11-2000
		JP 11239725 A	07-09-1999
EP 0603836 A	29-06-1994	DE 69318684 D1	25-06-1998
		DE 69318684 T2	14-01-1999
		EP 0603836 A1	29-06-1994
		JP 6285372 A	11-10-1994
		US 5422328 A	06-06-1995
US 4341717 A	27-07-1982	US 4152393 A	01-05-1979
US 5780700 A	14-07-1998	DE 4436385 A1	18-04-1996
		BE 1008832 A6	06-08-1996
		FR 2725715 A3	19-04-1996
		IT MI952022 A1	12-04-1996
		JP 8176019 A	09-07-1996
		NL 1001349 C2	12-09-1997
FR 2782514 A	25-02-2000	NL 1001349 A1	12-04-1996
		FR 2782514 A1	25-02-2000
		AU 5173999 A	14-03-2000
WO 9903809 A	28-01-1999	WO 0010959 A1	02-03-2000
		AU 8400798 A	10-02-1999
		BR 9810715 A	08-08-2000
		CN 1263519 T	16-08-2000
		EP 0998440 A1	10-05-2000
		JP 2000513384 T	10-10-2000
		WO 9903809 A1	28-01-1999
		ZA 9806280 A	17-01-2000
US 6080893 A	27-06-2000	FR 2760008 A1	28-08-1998
		AT 196459 T	15-10-2000
		AU 707859 B2	22-07-1999
		AU 5633198 A	24-09-1998
		BR 9800721 A	20-07-1999
		CA 2230870 A1	27-08-1998
		DE 69800310 D1	26-10-2000
		DE 69800310 T2	15-03-2001
		DK 861819 T3	20-11-2000

EPC FORM P4400

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0533

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-06-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6080893	A		EP 0861819 A1	02-09-1998
			ES 2151312 T3	16-12-2000
			JP 2934222 B2	16-08-1999
			JP 10237007 A	08-09-1998
			PT 861819 T	29-12-2000
			SG 71758 A1	18-04-2000
			US 6251821 B1	26-06-2001
US 5330954	A	19-07-1994	FR 2680702 A1	05-03-1993
			AT 110005 T	15-09-1994
			CA 2077372 A1	04-03-1993
			DE 69200332 D1	22-09-1994
			DK 536013 T3	09-01-1995
			EP 0536013 A1	07-04-1993
			ES 2061327 T3	01-12-1994
			JP 2719998 B2	25-02-1998
			JP 6287160 A	11-10-1994
			KR 142408 B1	01-06-1998
US 6025523	A	15-02-2000	FR 2760009 A1	28-08-1998
			AT 196461 T	15-10-2000
			AU 701924 B2	11-02-1999
			AU 5633298 A	03-09-1998
			BR 9800723 A	20-07-1999
			CA 2231023 A1	27-08-1998
			CN 1196974 A	28-10-1998
			DE 69800312 D1	26-10-2000
			DE 69800312 T2	15-03-2001
			DK 861821 T3	20-11-2000
			EP 0861821 A1	02-09-1998
			ES 2151313 T3	16-12-2000
			JP 10237011 A	08-09-1998
			PT 861821 T	29-12-2000
			US 2001009885 A1	26-07-2001

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82